



#4

# IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Michio ASUKABE, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: GRAFTED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, METHOD OF PRODUCING A GRAFTED POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE, AND FUEL CELL COMPRISING THE SAME

## REQUEST FOR PRIORITY

ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS  
WASHINGTON, D.C. 20231



SIR:

Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

Full benefit of the filing date of U.S. Provisional Application Serial Number, filed, is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e).

Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

| <u>COUNTRY</u> | <u>APPLICATION NUMBER</u> | <u>MONTH/DAY/YEAR</u> |
|----------------|---------------------------|-----------------------|
| JAPAN          | 2000-038542               | FEBRUARY/16/2000      |

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

were filed in prior application Serial No. filed

were submitted to the International Bureau in PCT Application Number .  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

(A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

are submitted herewith

will be submitted prior to payment of the Final Fee

(B) Application Serial No.(s)

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon  
Registration No. 24,618

Thomas A. Blinka, Ph.D.  
Registration No. 44,541



22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 10/98)

日本国特許庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2000年 2月16日

出願番号 Application Number: 特願 2000-038542

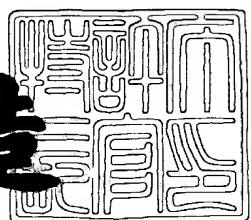
出願人  
Applicant(s): 株式会社豊田中央研究所  
アイシン精機株式会社

09/784057  
1000 u.s. pto

2001年 1月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

# 及川耕造



出証番号 出証特2000-3111060

【書類名】 特許願  
【整理番号】 P9904250  
【提出日】 平成12年 2月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/00  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
【氏名】 谷口 拓未  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
【氏名】 森本 友  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内  
【氏名】 川角 昌弥  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内  
【氏名】 加藤 充明  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地 アイシン精機株式会社内  
【氏名】 明壁 道夫  
【特許出願人】  
【識別番号】 000003609  
【氏名又は名称】 株式会社豊田中央研究所  
【代表者】 高橋 理一

【特許出願人】

【識別番号】 000000011

【氏名又は名称】 アイシン精機株式会社

【代表者】 豊田 幹司郎

【代理人】

【識別番号】 100095669

【弁理士】

【氏名又は名称】 上野 登

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042000

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電解質膜およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 グラフト重合可能な前駆体ポリマ膜の表面を予め酸化雰囲気下でプラズマ処理した後、その前駆体ポリマ膜に側鎖ポリマをグラフト重合し、側鎖ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入してなることを特徴とする電解質膜。

【請求項2】 前記前駆体ポリマが單一種類の重合体又は共重合体から形成されていることを特徴とする請求項1に記載の電解質膜。

【請求項3】 前記側鎖ポリマがプロトン伝導性官能基を導入可能もしくはプロトン伝導性官能基が導入された炭化水素系ポリマからなることを特徴とする請求項1に記載の電解質膜。

【請求項4】 前記プロトン伝導性官能基がスルホン酸基からなることを特徴とする請求項1ないし3に記載の電解質膜。

【請求項5】 請求項1から4に記載の電解質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電解質膜およびその製造方法に関し、更に詳しくは、固体高分子電解質膜として固体高分子型燃料電池や水電解セルに使用した時の動作安定性及び電解質膜を他の物質と接着して使用する際の接着性に優れた電解質膜およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基やカルボン酸基等のプロトン伝導性官能基を有する固体高分子材料であり、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオン又は陰イオンを選択的に透過する性質を有していることから、粒子、繊維、あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜等、各種の用途に利用されているものである。

## 【0003】

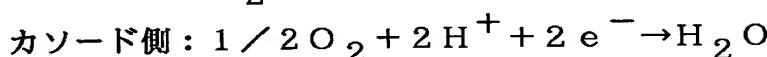
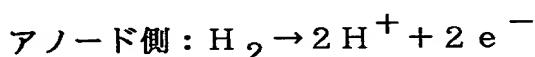
こうした中で、例えば固体高分子型燃料電池においては固体高分子電解質膜として利用される。電解質に固体高分子電解質膜を用いた固体高分子型燃料電池は、出力密度が高く小型軽量化に有利であること、固体であることから電解質の散逸の問題がないこと、両極間の差圧に強く加圧制御が容易であること、電解質が腐食性でないため耐久性の面で有利であること、動作温度が低いため電池構成材料面での制約が少ないとなど種々の特徴を有している。

## 【0004】

ここで固体高分子電解質膜の一実施態様である固体高分子型燃料電池の基本構造を図1を用いて説明する。固体高分子型燃料電池はプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜10の両面に一対の電極を設け、純水素あるいは改質水素ガスを燃料ガスとして一方の電極（燃料極、アノード12側）へ供給し、酸素ガスあるいは空気を酸化剤ガスとして異なる電極（空気極、カソード14側）へ供給し、次の数1に示した電極反応とプロトン（水素イオン）の電解質膜中の移動による電気化学反応を通じて起電力を得るものである。

## 【0005】

## 【数1】



## 【0006】

このようにカソード側においては水が生成するため、特に電流密度が大きい場合には、電極がこの水によって覆われ、酸素ガスあるいは空気（酸化剤ガス）の供給が絶たれてしまうといったフラッディング現象が起こる。

## 【0007】

ところでこのようなプロトン伝導性を有する固体高分子電解質膜としてはフェノールスルホン酸膜、ポリスチレンスルホン酸膜、ポリトリフルオロスチレンスルホン酸膜など種々のイオン交換膜が検討されてきたが、現在では主にパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されている。

## 【0008】

パーフルオロカーボンスルホン酸膜の形状はパーフルオロアルキレン鎖によつて保たれているが、架橋されていないため、側鎖部にあるイオン交換基は比較的自由度が大きく、イオン化した状態では本来疎水性の強い主鎖部分と親水性基が共存した状態を形成している。このような膜の代表的なものとしてデュポン社製のナフィオン（登録商標）が良く知られている。上述のパーフルオロカーボンスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜は、化学構造中にC-F結合を有しているため化学的安定性が非常に高く、過酷な条件下で使用される電解質膜としてその開発や特性解明に種々の研究が行われてきた。

## 【0009】

しかしながら、フッ素系電解質膜は製造が困難で、非常に高価であるという欠点がある。そのため、フッ素系電解質膜は、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等、特殊な用途に用いられ、自動車用の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池等、民生用への応用を困難なものとしていた。

## 【0010】

そこで、フッ素系電解質膜と同等以上の特性を有し、しかも低コストで製造可能な固体高分子電解質膜を得るために、従来から種々の試みがなされている。例えば、特開平9-102322号公報にあるように、炭化フッ素系ビニルモノマーと炭化水素系ビニルモノマーとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成される、スルホン酸型ポリスチレンーグラフト-エチレンテトラフルオロエチレン共重合体膜（スルホン酸型ETFE-g-PSt膜）等が提案されている。ETFE-g-PSt膜は安価で、かつ薄膜化したときに十分な強度を有し、しかもプロトン伝導性官能基の種類及び導入量を調節することにより導電率を容易に制御することができるといった利点を有しているため、固体高分子電解質膜として利用価値が高い。このような電解質膜は結晶性の高い主鎖ポリマーにプロトン伝導性官能基を有する側鎖ポリマーをグラフト重合することにより膜の高い力学的強度と電気伝導度を兼ね備えたものとして活発に研究されるようになってきた。

## 【0011】

このような研究成果により、固体高分子電解質膜は燃料電池等での使用におい

て、従来の電解質膜に比べて多くの利点を見い出すことができるようになった。

#### 【0012】

ところで、上述した固体高分子電解質膜に求められる要求性能として、高い力学的強度、電気伝導性を有することの他に、電解質膜中の水分管理が容易であること、電極／電解質膜接合体における界面の形成が容易であることといった性能も重要な要素として挙げられる。特に後者の電極／電解質膜接合体における界面は、電池特性と密接に関係しており、その性状により電池特性が大きく左右される。

#### 【0013】

この原因として次のことが考えられる。電極／電解質膜接合体における水移動の抵抗には、膜中の水の移動における抵抗といった物質そのものの抵抗の他に、膜と電極との界面の抵抗がある。一般に固体高分子電解質膜は本来疎水性の強い主鎖部を有しているため、そのままでは他の物質との接着性が悪く、電極／電解質膜接合体において良好な接合界面が得難い。そのため界面における接着が不完全となり、膜と電極との界面抵抗が大きくなるといった問題が生じるためである。この場合、薄くて、しかも大面積の固体電解質が得られ、薄膜化することにより電解質内部の抵抗を小さくすることができるといった固体高分子電解質膜の利点を十分活かしきることができなくなってしまうといった問題があった。

#### 【0014】

上記のような問題を回避するために、電解質膜を他の物質と接着させる場合には表面処理を行った後、接着を行うことが一般的に行われている。例えば、固体高分子電解質膜を各種燃料電池セルに使用する前に、膜表面に細かな凹凸を付け、接触面積を増加させる目的でサンドブラスト処理やエッチング処理等をする方法が一例として挙げられる。しかしながら、上述したフッ素系電解質膜の場合、その化学構造中にC-F結合を有し、化学的修飾を受けにくいため、他の物質との接着性、粘着性に著しく乏しく、接着性を向上させることは困難であった。

#### 【0015】

ところで通常、成膜装置等にて成膜された固体高分子電解質膜表面は平坦で100~200  $\mu$ mの厚みとなっている。これらを上述した従来の方法にて薄膜化

するとしても厚みが不均一となり、電極と電解質膜表面で接合不良を起こしたり、厚みが厚い部分では電気抵抗が増加するといった問題が生じ、また、大量に製作するには生産効率が悪く、高コストとなってしまうという問題があった。そのため、高出力密度発電が期待されている固体高分子型燃料電池にとって、この電極／電解質膜接合体の界面抵抗の低減を図ることが電池性能向上に不可欠となっている。

## 【0016】

そこで、このような問題を回避するために特開平4-220957号公報では、固体高分子電解質膜をプラズマを用いて均一に薄膜化すると共に、その表面に微細な凹凸を付けて表面粗化し、電極との間の接触面積を増加させることによって、固体高分子電解質膜を用いた燃料電池内部の内部抵抗を低減させ、燃料電池セル性能の向上と接着性の改善を図る技術が開示されている。

## 【0017】

また、特開平5-258756号公報では固体高分子電解質膜表面をプラズマ処理により表面粗化処理を施したのち、金属をスパッタし、膜表面に金属層を積層させることにより、反応サイトを拡大させ、セル性能の向上を図る表面処理技術が開示されている。

## 【0018】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開平04-220957号公報にて開示された方法を用いて薄膜化・表面粗化処理のために前述の炭化水素系電解質膜、フッ素系電解質膜等を酸素雰囲気中にてプラズマ処理した場合、電解質表面のプロトン伝導性を担う官能基であるスルホン酸基やカルボン酸基も一様に酸化されてしまうため、燃料、酸素の移動及び電池反応生成物である水の移動に最も重要な電解質膜の表面を損なってしまうことが考えられ、電池特性の低下といった問題は回避することはできない。

## 【0019】

さらに、特開平05-258756号公報に示されているようにプラズマ処理により膜表面を表面粗化した後、金属をスパッタすることにより、反応サイトを

拡大させる表面処理方法の場合、前述したように前処理段階であるプラズマ処理による電解質膜表面の熱的ダメージは予想以上に大きく、また、金属スパッタにより接合界面の電気伝導性を良好にしたとしても、高コスト化は避けられず、必ずしも電池特性の低下といった問題を回避したとは言えない。

## 【0020】

本発明の解決しようとする課題は、上記既知の問題がなく、本来疎水性であり、電極との良好な接着性が期待できない固体高分子電解質膜の接着性を向上させるとともに、電極／電解質膜接合体における界面抵抗の低減を図り、固体高分子型燃料電池に好適に用いた場合、フラッディングが少なく、電池動作安定性に優れた電解質膜およびその製造方法を提供することにある。これにより燃料電池の性能を向上させ、電気自動車分野等への適用を高めんとするものである。

## 【0021】

## 【課題を解決するための手段】

この課題を解決するために本発明の電解質膜は請求項1に記載のように、グラフト重合可能な前駆体ポリマ膜の表面を予め酸化雰囲気下でプラズマ処理することにより膜表面を酸化し、親水性を付与した後、その前駆体ポリマ膜に側鎖ポリマをグラフト重合し、側鎖ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入してなることを要旨とするものである。これにより電解質膜と他の物質（例えば、電極）との接着性、固体高分子電解質膜として燃料電池に好適に用いた場合の動作安定性を図らんとするものである。

## 【0022】

この場合に前駆体ポリマ膜は、請求項2に記載のように、グラフト重合可能な單一種類の重合体又は共重合体よりなり、その具体例としてはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が一例として挙げられる。

## 【0023】

また、グラフト重合する側鎖ポリマには、請求項3に記載のように、プロトン伝導性官能基を導入することが可能もしくはプロトン伝導性官能基が導入された炭化水素系ポリマを用いる。その具体例としてはポリクロロアルキルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ $\alpha$ -フルオロスチレン、ポリ $\rho$ -クロロメチルスチレン、ポリスチレン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルキルスルホン酸等あるいはそれらモノマー成分を含む共重合体が一例として挙げられる。

#### 【0024】

また、グラフト側鎖ポリマに導入するプロトン伝導性官能基としてはカルボン酸基、スルホン酸基等が一例として挙げられる。中でも請求項4に記載のように、スルホン酸基はカルボン酸基に比べ、プロトン伝導性に優れるため、特に好適に用いることができる。

#### 【0025】

また、予め前駆体ポリマ膜の表面をプラズマ処理する際のプラズマガスとしては、請求項1に記載のように、酸素プラズマガスが最も好適に使用できる。酸素プラズマガスは酸化作用が大きく、エッチングにより前駆体ポリマ膜表面に凹凸を付け、接触面積を増加するとともに、前駆体ポリマ膜の表面にカルボニル基( $C=O$ )や水酸基( $C-OH$ )などの親水基を生じさせ、接着性を向上させる効果が大きいためである。

#### 【0026】

このように固体高分子電解質膜を製造する際、疎水性が高く、接着性の乏しい出発原料である前駆体ポリマ膜の表面を、予め酸素雰囲気下で酸素プラズマ処理することにより膜表面を酸化し、親水性を付与した後、側鎖ポリマとしてプロトン伝導性官能基を導入可能な炭化水素系ポリマをグラフト重合し、その側鎖炭化水素系ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入することは、電解質膜表面の親水性を増し、接着性を向上させつつ、電気伝導性を保つためには特に有効である。また、このようにして得られた電解質膜を例えば電極と接着して用いた場合、電極/電解質膜接合体において良好な接合界面が得られるため、膜と電極との接合不良に起因する水移動抵抗の増加といった問題を解決することが可能となる。

そのため、この膜を用いて燃料電池を組んだ場合、表面処理していない膜を用いた場合と比較すると、膜への加湿水の侵入、膜からの生成水の脱離が容易となるため、より動作安定性に優れた電解質膜を得ることが可能となるのである。

## 【0027】

## 【発明の実施の形態】

以下に本発明の好適な実施例を詳細に説明する。

## 【0028】

## (実施例1)

予め酸素雰囲気下でプラズマ処理したエチレン-テトラフルオロエチレン共重合体膜（E T F E 膜）にポリスチレンをグラフト重合し、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン共重合体膜（E T F E - g - P S t 膜）とした後、スルホン酸基を導入したスルホン酸型E T F E - g - P S t 電解質膜。

## 【0029】

初めに、以下の手順に従い、スルホン酸型E T F E - g - P S t 電解質膜を作製した。すなわち、予め酸素雰囲気下でプラズマリアクター（ヤマト科学製）を用いて厚さ100μm、100mm×100mmの大きさのE T F E 膜にプラズマ処理を行った。この際のプラズマ処理条件は、雰囲気組成アルゴン：酸素=75:25、ガス流量90ml/min、出力30W、処理時間20secの条件にて行った。得られたE T F E 膜（前述したプラズマ処理を行ったもの）をドライアイスで冷却した後、2MeV、20kGyの電子線を照射し、E T F E 膜内部にラジカルを生成させ、このE T F E 膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後に速やかに過剰量のスチレンモノマに浸漬して、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理することによりポリスチレングラフト鎖を導入した。反応後は、クロロホルムを用いて還流処理することにより非グラフト成分（スチレンモノマおよびホモポリマ）を抽出除去し、80℃で減圧乾燥して、E T F E - g - P S t 膜を得た。

## 【0030】

次に得られたE T F E - g - P S t 膜を、クロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液に室温で1時間浸漬し、膜のスチレン単位

に対してクロロスルホン基を導入し、反応後、膜をエタノールで洗浄して未反応成分を除去し、クロロスルホン基を導入したE T F E - g - P S t 膜を得た。

## 【0031】

そしてこの膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによってクロロスルホン酸基を加水分解し、さらに、1N硫酸を用いて1時間煮沸することによりスルホン酸基のプロトン交換を行った。そしてさらに得られた膜を蒸留水で洗浄した後、80°Cで減圧乾燥して、スルホン酸型E T F E - g - P S t 電解質膜を作成した。この電解質膜を実施例1とする。

## 【0032】

## (比較例1)

エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体膜(E T F E膜)にポリスチレンをグラフト重合し、ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン共重合体膜(E T F E - g - P S t膜)とした後、スルホン酸基を導入したスルホン酸型E T F E - g - P S t 電解質膜。

## 【0033】

上記実施例1の比較用として、E T F E膜に予め酸素雰囲気下でプラズマ処理を行わなかった以外は、実施例1と同様の手順に従い、スルホン酸型E T F E - g - P S t 電解質膜を作成した。この電解質膜を比較例1とする。

## 【0034】

## (実施例2)

予め酸素雰囲気下でプラズマ処理したポリフッ化ビニリデン膜(P V D F膜)にポリスチレンをグラフト重合し、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン膜(P V D F - g - P S t膜)とした後、スルホン酸基を導入したスルホン酸型P V D F - g - P S t 電解質膜。

## 【0035】

上記実施例1の前駆体ポリマ膜としてE T F E膜の代わりにP V D F膜を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従い、スルホン酸型P V D F - g - P S t 電解質膜を作成した。すなわち、厚さ100μm、100mm×100mmの大きさのP V D F膜に、雰囲気組成アルゴン：酸素=75：25、ガス流量90m

1/min、出力30W、処理時間20secの条件にて予めプラズマ処理を行った。得られたPVDF膜をドライアイスで冷却した後、2MeV、20kGyの電子線を照射し、このPVDF膜をドライアイス冷却下で保存し、室温に戻した後に速やかに過剰量のスチレンモノマに浸漬して、反応容器内部を窒素置換した後、60℃で60時間加熱処理することによりポリスチレングラフト鎖を導入した。反応後は、クロロホルムを用いて還流処理することにより非グラフト成分（スチレンモノマおよびホモポリマ）を抽出除去し、80℃で減圧乾燥して、PVDF-g-PSt膜を得た。

#### 【0036】

次に得られたPVDF-g-PSt膜を、クロロスルホン酸30重量部、テトラクロロエタン70重量部の混合溶液に室温で1時間浸漬し、膜のスチレン単位に対してクロロスルホン基を導入し、反応後、膜をエタノールで洗浄して未反応成分を除去し、クロロスルホン基を導入したPVDF-g-PSt膜を得た。

#### 【0037】

そしてこの膜を1N水酸化カリウム水溶液に浸漬し、1時間加熱還流処理することによってクロロスルホン酸基を加水分解し、さらに、1N硫酸を用いて1時間煮沸することによりスルホン酸基のプロトン交換を行った。そしてさらに得られた膜を蒸留水で洗浄した後、80℃で減圧乾燥して、スルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜を作成した。この電解質膜を実施例2とする。

#### 【0038】

##### （比較例2）

ポリフッ化ビニリデン膜（PVDF膜）にポリスチレンをグラフト重合し、ポリスチレン-グラフト-ポリフッ化ビニリデン膜（PVDF-g-PSt膜）とした後、スルホン酸基を導入したスルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜。

#### 【0039】

上記実施例2の比較用として、PVDF膜に予め酸素雰囲気下でプラズマ処理を行わなかった以外は、実施例2と同様の手順に従い、スルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜を作成した。この電解質膜を比較例2とする。

#### 【0040】

ここで実施例1及び比較例1で使用したETFE膜と実施例2及び比較例2で使用したPVDF膜の化学構造式を化1に示す。また、作製した実施例1及び比較例1のスルホン酸型ETFE-g-PSt電解質膜と本実施例2及び比較例2のスルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜の化学構造式を化2に示す。

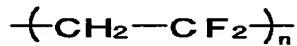
【0041】

【化1】

ETFE膜の化学構造



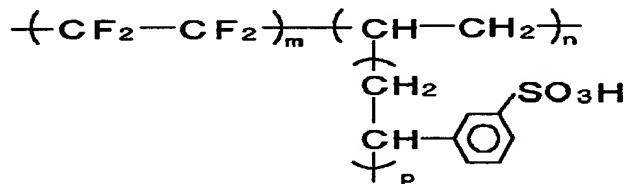
PVDF膜の化学構造



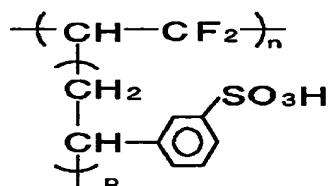
【0042】

【化2】

スルホン酸型ETFE-g-PSt電解質膜の化学構造



スルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜の化学構造



【0043】

このようにして得られた実施例1及び比較例1のスルホン酸型ETFE-g-PSt電解質膜と実施例2及び比較例2のスルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜の特性評価として、グラフト率及び電気伝導度の測定を行ったのでそれに

について述べる。

## 【0044】

始めに、各電解質膜のグラフト率を以下の数2の計算方法にて算出した。

## 【0045】

## 【数2】

$$\text{グラフト率 (\%)} = \frac{(W_{\text{ETFE}} - g - P_{\text{St}} - W_{\text{ETFE}})}{W_{\text{ETFE}}} \times 100$$

但し、 $W_{\text{ETFE}} - g - P_{\text{St}}$  : グラフト化反応後の膜重量 (g)

$W_{\text{ETFE}}$  : 反応前の膜重量 (g)

## 【0046】

次に、各電解質膜の電気伝導度の測定を、以下の手順により行った。すなわち、各電解質膜を室温で蒸留水に浸漬した後、幅1 cmに切り出して2端子の電気伝導度測定セルに装着し、セルの電流、電圧端子には膜との接触性向上のため白金黒メッキした白金箔を用いた。そして25°Cに調整した蒸留水中にセルを浸漬し、LCRメータ (YHP製 4262A LCR Meter) を用いて交流法 (10 kHz) により各電解質膜の膜抵抗を測定した。電気伝導度 ( $\sigma$ ) は、次の数3の式により求めた。

## 【0047】

## 【数3】

$$\sigma = L / (R \times S)$$

但し、 $\sigma$  : 電気伝導度 ( $S/cm$ )

$R$  : 抵抗 ( $\Omega$ )

$S$  : 膜の測定時の断面積 ( $cm^2$ )

$L$  : 電極間距離 (cm)

## 【0048】

上記の測定方法により得られた各電解質膜のグラフト率及び電気伝導度の測定結果を表1に示す。

## 【0049】

【表1】

## 各電解質膜のグラフト率及び電気伝導度測定結果

|       | グラフト率<br>(%) | 電気伝導度<br>(S/cm) |
|-------|--------------|-----------------|
| 実施例 1 | 48           | 0.090           |
| 比較例 1 | 50           | 0.095           |
| 実施例 2 | 65           | 0.110           |
| 比較例 2 | 66           | 0.105           |

## 【0050】

表1より、実施例1と比較例1を比較した場合、前駆体ポリマ膜(ETFE膜)の表面処理の有無によらず、ほぼ同一のグラフト率、電気伝導度を示した。また、実施例2と比較例2より他の前駆体ポリマ膜(PVDF膜)を使用しても同様な傾向が見られた。すなわち、前駆体ポリマ膜の表面処理の有無によらず、ほぼ同一の組成、性能の電解質膜が得られるということが明らかとされた。

## 【0051】

これは、特開平04-220957号公報にて開示されている技術を用い、電解質膜を酸素雰囲気中にてプラズマ処理した場合、電解質膜表面のプロトン伝導性官能基も酸素プラズマにより一様に酸化されてしまうのに対し、本発明による電解質膜の製造方法によれば、グラフト重合可能な前駆体ポリマ膜の表面を、予め酸素雰囲気下で酸素プラズマ処理した後に、側鎖ポリマとしてプロトン伝導性官能基を導入可能な炭化水素系ポリマをグラフト重合し、その炭化水素系ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入する方法であるから、プロトン伝導性官能基が酸素プラズマにより酸化されないため、表面処理の有無によらず、ほぼ同一の組成、性能の電解質膜が得られたものと考えられる。

## 【0052】

次に、電極/電解質膜接合体の接合状態を評価するために各電解質膜を用いて電極/電解質膜接合体をそれぞれ作製し、燃料電池評価を行ったのでそれについて

て述べる。各電極／電解質膜接合体を、以下の作製条件にて作製した。先ず、白金担持カーボン（白金担持量 60 wt %）をナフィオン（デュポン社製、登録商標）溶液に分散させ、カーボンクロス製の拡散層に塗布し、電極とした。その後、この電極を乾燥させた実施例 1 及び比較例 1、実施例 2 及び比較例 2 の各電解質膜を 120°C、50 kg/cm<sup>2</sup> の条件で接合し、電極／電解質膜接合体をそれぞれ作製した。

#### 【0053】

このようにして得られた各電極／電解質膜接合体を用い、空気極側は、空気過剰率 4.0、圧力 1.5 atm、加温温度 70°C の条件とし、一方、水素極側は、水素過剰率 1.6、圧力 1.5 atm、加温温度 85°C の条件とし、セル温度 80°C にて燃料電池評価を行った。燃料電池の評価方法としては電極／電解質膜接合体の接合状態による耐フラッディング性を調べるために電流電圧特性、また、燃料電池の動作安定性を調べるために電池起動時から出力 (0.7 A/cm) が安定するまでの時間安定性を評価した。

#### 【0054】

図 2 に得られた各電極／電解質膜接合体の電流－電圧特性を示す。図 2 より前駆体ポリマ膜（実施例 1 の場合 ETFE 膜、実施例 2 の場合 PVDF 膜）の表面に予め酸素プラズマ処理を施した実施例 1 及び実施例 2 の方が、表面処理を行わなかった比較例 1 及び比較例 2 よりも安定して高電流側まで機能させることができることが明らかとなった。

#### 【0055】

また、表 2 に得られた各電極／電解質膜接合体を用いた際の、燃料電池起動時から出力 (0.7 A/cm) が安定するまでの時間及び安定時の電圧の測定結果を示す。

#### 【0056】

【表2】

## 燃料電池起動安定時までの時間及び電圧

|       | 時間<br>(分) | 電圧<br>(V) |
|-------|-----------|-----------|
| 実施例 1 | 3         | 0.75      |
| 比較例 1 | 20        | 0.73      |
| 実施例 2 | 7         | 0.65      |
| 比較例 2 | 30        | 0.65      |

## 【0057】

表2より実施例1及び実施例2は比較例1及び比較例2に比較して出力が安定するまでの時間が大幅に短くなり（実施例1の場合20分に対し3分、実施例2の場合30分に対し7分）、また、フラッディングも起こしにくく、安定に動作可能であることが明らかとされた。

## 【0058】

これは通常、スルホン酸型ETFE-g-PStやスルホン酸型PVDF-g-PSt電解質膜といった電解質膜は、電極との接着性に優れる親水性部（スルホン化ポリスチレン部）と、接着性の無い疎水性部（実施例1におけるETFE部、実施例2におけるPVDF部といった前駆体ポリマ部）とで構成されているが、予め疎水性部（前駆体ポリマ）の表面を酸素プラズマ処理し、膜表面を親水化（カルボニル基（C=O）や水酸基（C-OH）などの親水基の生成）させたため、電解質膜表面の親水性が増し、それにより、接着性が向上し、電極／膜接合体の界面において良好な接合界面が形成されたためと考えられる。

## 【0059】

更に、詳細については明らかではないが、水分子の膜外への移動を考える場合、気体状態の水分子が電解質膜表面に達し、液状水として内部に引き込まれる際、あるいは膜中を移動した液体水が気体となって膜外に移動する際には、膜表面の親水性基が重要な働きを示すものと考えられる。それ故、膜表面の親水性を増

すことは、特に燃料電池の動作条件を変えた場合（例：起動時）に、燃料電池が安定に動作するまでの時間の短縮に有効に働くと同時に、フラッディングによる電池動作障害を防ぐためにも有効に働くものと考えられる。

## 【0060】

尚、上記データからは予め酸素プラズマ処理を施す前駆体ポリマ膜としてETFE膜（実施例1の場合）とPVDF膜（実施例2の場合）とではどちらが優れているか明らかではない（グラフト率が異なるため）が、いずれにしても予め酸素プラズマ処理した後、グラフト側鎖ポリマのグラフト率を増やしていき、グラフト側鎖ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入していくば、高い電気伝導度が得られ、かつ、接着性が飛躍的に改善された電解質膜を得ることが期待されるものである。

## 【0061】

本発明は、上記実施例に何ら限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で種々の改変が可能であることはもちろんである。例えば上記実施例では予め酸素プラズマ処理するグラフト重合可能な前駆体ポリマ膜としてエチレンーテトラフルオロエチレン共重合体膜（ETFE膜）及びポリフッ化ビニリデン膜（PVDF膜）の例を示したが、それ以外の例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフッ化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ペルフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などのグラフト重合可能な各種単一種類の重合体又は共重合体膜を適用する場合でも、膜表面はいずれも疎水性であるため、同様の効果が期待できるものである。

## 【0062】

また、上記実施例ではプロトン伝導性官能基を導入可能な側鎖炭化水素系ポリマとしてポリスチレンの例を示したが、それ以外の例えば、ポリクロロアルキルスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ $\alpha$ -フルオロスチレン、ポリ $p$ -クロロメチルスチレン等のプロトン伝導性官能基を導入可能な炭化水素系ポリマを適用できるものであり、またすでにプロトン伝導性官能基が導入されたポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルキルスルホン酸あるいはそれらモノマ

一成分を含む共重合体に適用できるものである。

## 【0063】

## 【発明の効果】

本発明の電解質膜およびその製造方法によれば、出発原料として予め酸化雰囲気下でプラズマ処理したグラフト重合可能な前駆体ポリマ膜を用い、プロトン伝導性官能基を導入可能な炭化水素系ポリマをグラフト重合し、その側鎖ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入することにより、他の物質との接着性、電気伝導性に優れた電解質膜が得られるようになる。本発明による電解質膜の最表面には、酸素プラズマ処理により、カルボニル基 (C=O) や水酸基 (C—OH) などの親水基が生成しているものと考えられ、それ故、接着性が向上するものと考えられる。また、プラズマ処理後にプロトン伝導性官能基を導入するため、プロトン伝導を担う官能基が酸化されることなく、電気伝導性も損なわれることがない。このようにして得られる電解質膜を燃料電池に好適に用いた場合、表面処理を施していない電解質膜を用いた場合と比較して、電解質膜への加湿水の侵入、電解質膜からの生成水の脱離も容易となり、フラッディングが少なくなり、より動作安定性に優れた電解質膜を得ることが可能となるのである。そのため、燃料電池の性能が極めて向上し、電気自動車分野等への適用がより加速されるようになり、その経済的効果は極めて大きいと言える。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図1】

本発明の電解質膜が適用される一実施形態としての固体高分子型燃料電池の基本構造を示した図である。

## 【図2】

本発明の一実施例に係る予め酸素プラズマ処理して得たスルホン酸型E T F E — g — P S t 電解質膜及びスルホン酸型P V D F — g — P S t 電解質膜を用いた電極／電解質膜接合体の電流－電圧特性結果を比較例との対比において示した図である。

## 【符号の説明】

## 10 固体高分子電解質膜

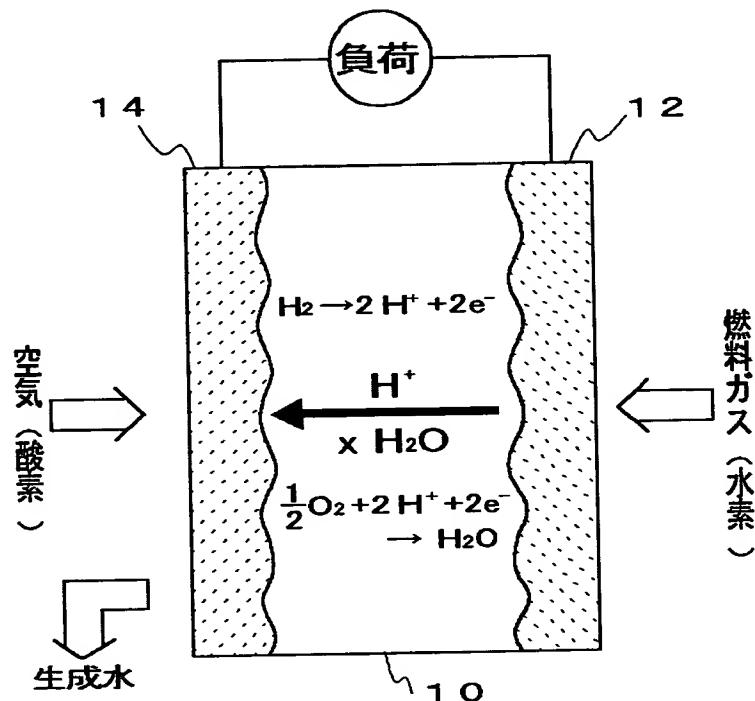
特2000-038542

12 アノード

14 カソード

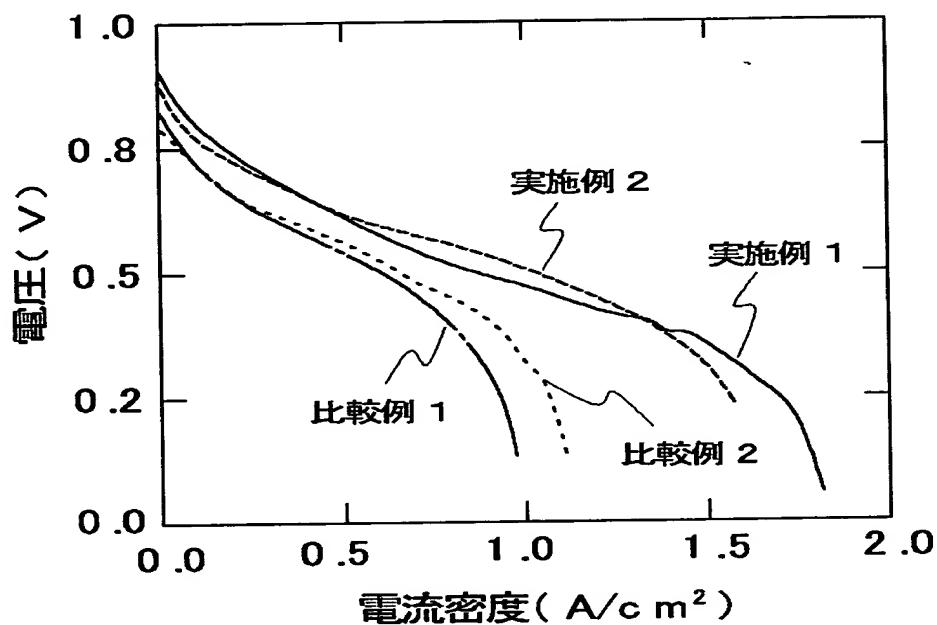
【書類名】 図面

【図1】



固体高分子型燃料電池の基本構造

【図2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 固体高分子型燃料電池や水電解セルなどの電解質膜等を対象とし、他の物質との接着性及び固体高分子電解質膜として燃料電池に好適に用いた場合の動作安定性に優れた電解質膜およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 グラフト重合可能な前駆体ポリマ膜の表面を予め酸化雰囲気下でプラズマ処理することにより膜表面を酸化して親水性を付与した後、その前駆体ポリマ膜に側鎖ポリマとしてプロトン伝導性官能基を導入可能な炭化水素系ポリマをグラフト重合し、側鎖ポリマ単位にプロトン伝導性官能基を導入する。これにより本来疎水性であり、他の物質との接着性が期待できない電解質膜表面に親水性が付与される。プラズマ処理後にプロトン伝導性官能基を導入するため、電気伝導性を損なうことなく接着性を向上でき、固体高分子電解質膜として燃料電池に好適に用いた場合にフラッディングが少なく、安定した動作が可能となる。

【選択図】 図2

出願人履歴情報

識別番号 [000003609]

1. 変更年月日 1990年 9月 6日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1  
氏 名 株式会社豊田中央研究所

出願人履歴情報

識別番号 [000000011]

1. 変更年月日 1990年 8月 8日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県刈谷市朝日町2丁目1番地

氏 名 アイシン精機株式会社